



BEST AVAILABLE COPY

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 16 638.2

Anmeldetag: 15. April 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Ethern, Estern oder Säureanhydriden

IPC: C 07 F, C 07 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Faust

Verfahren zur Herstellung von Ethern, Estern oder Säureanhydriden

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethern, Estern oder Säureanhydriden, bei dem man einen unter Salzen organischer oder sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren oder Alkoholaten ausgewählten ersten Reaktanden mit einem unter
10 anorganischen oder organischen Säurehalogeniden und Alkylhalogeniden ausgewählten zweiten Reaktanden umsetzt. Es kann sich bei den Estern um solche organischer oder anorganischer Säuren, bei den Säureanhydriden um solche organischer Säuren, insbesondere Carbonsäureanhydride, oder gemischte Anhydride organischer und
15 sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren handeln.

Ein derartiges Verfahren ist z. B. die Herstellung von Ethern oder Estern durch die Williamsonsche Synthese oder die Herstellung gemischter Säureanhydride durch Umsetzung eines Salzes einer
20 ersten Säure mit dem Halogenid einer zweiten Säure. Das bei diesen Synthesen als Koppelprodukt gebildete Halogenidsalz ist in vielen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Ein technisch bedeutsames Beispiel ist die Umsetzung von Natrium-
25 oder Ammoniumbenzoat mit Phosphor(III)chlorid zu Tribenzoylphosphit und Natrium- bzw. Ammoniumchlorid. Das Tribenzoylphosphit kann dann mit Triscyanomethylhexahydrotriazin umgesetzt und das Umsetzungsprodukt zu N-Phosphonomethylglycin hydrolysiert werden, welches unter dem Namen Glyphosate bekannt und ein in großen Um-
30 fang eingesetztes Totalherbizid ist. Für die angesprochene weitere Umsetzung des Tribenzoylphosphits ist die vorhergehende vollständige Abtrennung des gebildeten Natrium- oder Ammoniumchlorids zweckmäßig.

35 Bollmacher, H. und Satori, P. beschreiben in Chemiker-Zeitung 107 (1983) Nr. 4, S. 121-126 die Herstellung von Tribenzoylphosphit. Dabei wird Natriumbenzoat in wasserfreiem Ether suspendiert und mit Phosphor(III)chlorid versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und durch Behandeln mit Hexan
40 werden mitgebildete Nebenprodukte entfernt.

45 NAE 90/2002 Sd/119 12.04.2002

2

Zwar ist die Entfernung des unlöslichen Halogenidsalzes aus der Lösung des gewünschten Ethers, Esters oder Säurehalogenids durch Filtration möglich. Die Filtration bereitet jedoch vor allem im großtechnischen Maßstab Probleme. Bei Umsetzungen der beschriebenen Art, bei denen ein Reaktand ein unlöslicher Feststoff ist während der andere Reaktand gelöst in einer flüssigen Phase vorliegt, findet die chemische Reaktion an der Oberfläche oder in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche des festen Reaktanden statt. Das unlösliche Reaktionsprodukt bildet sich an der Oberfläche des festen Reaktanden. Die Kontaktstellen zwischen dem vorgelegten festen Reaktanden und dem sich bildenden unlöslichen Reaktionsprodukt sind äußerst fragil. Außerdem nimmt das Volumen des festen Reaktanden im Verlauf der Reaktion stetig ab, so dass am Ende der Umsetzung lediglich ein loses Agglomerat des unlöslichen Reaktionsproduktes vorliegt. Vielfach bildet das an der Oberfläche des festen Reaktanden aufwachsende Reaktionsprodukt poröse Strukturen, deren mechanische Festigkeit gering ist. Bereits kleine mechanische Belastungen reichen aus, um das unlösliche Reaktionsprodukt von der Oberfläche des festen Reaktanden zu lösen bzw. das lose Agglomerat des unlöslichen Reaktionsproduktes zu zerstören. Intensives Rühren bei der Umsetzung führt zur Bildung sehr feiner und damit schlecht filtrierbarer Feststoffe. Diese Nachteile sind umso ausgeprägter, je größer die Ansatzgröße gewählt ist, da sich der Abrieb infolge der größeren Scherung am Rührer bei großen Ansätzen verstärkt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein eingangs genanntes Verfahren anzugeben, bei dem das unlösliche Halogenidsalz auf einfache Weise im Wesentlichen quantitativ abgetrennt werden kann.

Die DE-A 31 29 379 offenbart eine Vorgehensweise zur weiteren Umsetzung eines ausgefällten Farbstoff oder Farbstoffzwischenproduktes. Das Vorprodukt wird abfiltriert und gewaschen; die Umsetzung zum Endprodukt erfolgt ohne Zwischenstufe in dem bei der Filtration gebildeten Festbett des Vorproduktes. Die Druckschrift befasst sich ausschließlich mit Farbstoffen bzw. Farbstoffzwischenprodukten. Probleme mit der Filtrierbarkeit des gebildeten unlöslichen Reaktionsproduktes sind nicht angesprochen.

Erfindungsgemäß wird die gestellte Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, bei dem man einen auf einem Filterorgan angeordneten Kuchen des ersten Reaktanden mit einer Lösung des zweiten Reaktanden durchströmt, so dass das gebildete unlösliche Halogenidsalz auf dem Filterorgan zurückbleibt.

3

- Beim erfindungsgemäßen Verfahren verbleibt das bei der Umsetzung gebildete Halogenidsalz auf dem Filterorgan und wird somit keinen Scherkräften durch Rührer, Pumpen und dergleichen ausgesetzt. Die Bildung feiner Teilchen wird stark zurückgedrängt. Der gewünschte
- 5 Ether, Ester oder das Säureanhydrid werden als Filtrat in Form einer Lösung erhalten, aus der der Ether, Ester oder das Säureanhydrid gewünschtenfalls isoliert werden kann. Vorzugsweise setzt man jedoch die Lösung als solche in weiteren Umsetzungen ein.
- 10 Das Lösungsmittel, in dem der zweite Reaktand gelöst ist, wird so ausgewählt, dass es gegenüber den eingesetzten Reaktanden und Reaktionsprodukten inert ist und das bei der Umsetzung gebildete Halogenidsalz darin unlöslich ist. Für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung bedeutet "unlöslich" eine Löslichkeit von weniger
- 15 als 1 g/100 ml bei Reaktionstemperatur.
- Als Filterorgan eignen sich beispielsweise Bandfilter, Drehfilter, Filterpressen oder bevorzugt Saug-, Druck- oder Vakuumnutzen sowie Teller- oder Scheibenfilter.
- 20 Die Art des Durchströmens des Kuchens des ersten Reaktanden mit der Lösung des zweiten Reaktanden unterliegt keinen Einschränkungen. So kann man die Lösung schwallweise oder kontinuierlich auf den Kuchen aufbringen und durch die Wirkung der Schwerkraft ab-
- 25 laufen lassen, mittels Druck durch den Kuchen pressen oder durch Anlegen eines Vakuums an der abgewandten Seite des Filterorgans absaugen. Zweckmäßigerweise erfolgt die Aufgabe so, dass sich eine Flüssigkeitssäule über dem Kuchen bildet, um eine gleichmäßige Durchdringung des Kuchens zu erreichen. Alternativ kann man
- 30 den Kuchen von unten durch das Filterorgan mit der Lösung fluten und die Lösung anschließend über das Filterorgan wieder absaugen, wobei dieser Vorgang vorzugsweise ein- oder mehrfach wiederholt wird.
- 35 Die Reaktionstemperatur wird in Abhängigkeit von der Reaktivität der Reaktanden zweckmäßigerweise so gewählt, dass der zweite Reaktand und das Reaktionsprodukt im Lösungsmittel ausreichend löslich sind; sie ist nach oben durch den Siedepunkt des Lösungsmittels begrenzt. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen unter
- 40 100 °C und beträgt vorzugsweise 0 bis 50 °C.

- Geeignete Salze organischer oder sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren sind die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Carbonsäuren oder
- 45 Sulfonsäuren. Hierzu zählen C₁-C₁₈-Alkancarbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, sowie ein- oder zweikernige aromatische Carbonsäuren mit gegebenenfalls ein oder zwei unter

4

Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ausgewählten Ringheteroatomen, die ein bis vier unabhängig unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder Halogen ausgewählte Substituenten tragen können, wie Benzoessäure, Naphthoesäure oder Pyridincarbonsäure.

5

Geeignete Alkoholate sind die Alkali- oder Erdalkalisalze von Alkoholen oder Phenolen. Hierzu zählen geradkettige oder verzweigte C₁-C₁₈-Alkanole, wie Methanol oder Ethanol sowie ein- oder zweikernige aromatische Hydroxyverbindungen, die wie vorstehend substituiert sein können.

10

Unter den Alkalimetallsalzen sind im Allgemeinen die Natrium- und Kaliumsalze bevorzugt. Besonders bevorzugt sind auch die Ammoniumsalze, die sich von Ammoniak und Aminen ableiten können. Dazu zählen beispielsweise Tetra-C₁-C₁₈-Alkylammoniumsalze, wobei die Alkylreste gleiche oder verschiedene Bedeutung aufweisen können. Salze mit unsubstituierten Ammoniumionen eignen sich besonders.

15

Geeignete anorganische Säurehalogenide sind insbesondere Chloride wie beispielsweise Phosphor(III)chlorid, Phosphor(V)chlorid, Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid. Geeignete organische Säurechloride sind aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Säurehalogenide, insbesondere die -chloride. Hierzu zählen die Halogenide von C₁-C₁₈-Alkylcarbon- und Sulfonsäuren, wie Acetylchlorid, Propionylchlorid oder Methansulfonsäurechlorid, sowie die Halogenide ein- oder zweikerniger aromatischer Carbonsäuren oder Sulfonsäuren, die wie vorstehend substituiert sein können, wie Benzoylchlorid, Benzolsulfonsäurechlorid oder p-Toluolsulfonsäurechlorid.

25

Geeignete Alkylhalogenide sind primäre, sekundäre oder tertiäre Alkylchloride, -bromide oder -iodide. Hierzu zählen geradkettige oder verzweigte C₁-C₁₈-Alkylhalogenide wie Methylchlorid, Ethylchlorid oder tert-Butylchlorid.

30

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Octan, iso-Octan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Alkylbenzole mit bis zu drei C₁-C₄-Alkylresten am aromatischen Kern, wie Toluol, o-, m- und p-Xylol und deren Gemische; halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2-Trichlorethan, Chlorbenzol, Perchlorethylen, 1,2-Dichlorpropan; fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Fluorbenzol oder Fluoralkyl-substituierte Benzole; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Diethylenglycoldimethylether; Ketone, wie Aceton,

35

40

45

5

Cyclohexanon, Methylisobutylketon; oder Estern, wie Ethylacetat; organische Nitroverbindungen, wie Nitromethan oder Nitrobenzol.

Das Lösungsmittel kommt vorzugsweise in im Wesentlichen wasser-
5 freier Form zum Einsatz, d. h. der Wassergehalt des Suspensions-
mediums beträgt vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere
weniger als 0,1 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich besonders zur Herstellung
10 von Tribenzoylphosphit bewährt, wobei man als ersten Reaktanden
ein Alkalimetallsalz oder das Ammoniumsalz der Benzoesäure und
als zweiten Reaktanden Phosphor(III)chlorid verwendet. Ein ge-
eignetes Lösungsmittel für diese Umsetzung ist 1,2-Dichlorethan.

15 Mit Vorteil erhält man den Kuchen des ersten Reaktanden, indem
man den ersten Reaktanden aus einer Reaktionslösung ausfällt und
die erhaltene Suspension über das Filterorgan abfiltriert und ge-
gebenenfalls ein- oder mehrfach wäscht, z. B. durch Durchströmen
mit einer geeigneten Waschflüssigkeit. So kann man beispielsweise
20 Ammoniumbenzoat ausfällen, indem man eine Lösung von Benzoesäure
in z. B. 1,2-Dichlorethan mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Die
Ammoniumbenzoat-Suspension wird über das Filterorgan abfiltriert
und der Ammoniumbenzoat-Filterkuchen dann erfindungsgemäß mit ei-
ner Lösung des zweiten Reaktanden, z. B. einer Lösung von Phos-
25 phor(III)-chlorid in 1,2-Dichlorethan durchströmt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veran-
schaulicht.

30 Beispiele:

Beispiel 1

In ein Glasdruckrohr mit Fritte von etwa 50 cm Länge und 5,0 cm
35 Durchmesser wurden 389 g (2,80 Mol) Ammoniumbenzoat (Fa. Fluka)
bis zu einer Höhe von 31 cm eingefüllt. Aus einer mit dem Druck-
rohr verbundenen Vorlage wurden mit einer Pumpe 1423 g
1,2-Dichlorethan (DCE) im Kreis über das Ammoniumbenzoat Festbett
gepumpt. Der Fluss durch das Festbett betrug 350 ml min⁻¹ bei ei-
40 nem Druckabfall von 80 mbar. Das Flüssigkeitsvolumen von Rohrlei-
tungen und Festbett war 300 ml. In die Vorlage wurden innerhalb
von 30 Minuten 124,2 g (0,90 Mol) PCl₃ getropft. Der Zulauf zum
Druckrohr wurde auf etwa 10 °C gekühlt, so dass die Temperaturen
im Rohr nicht über 30 bis 35 °C stiegen. Nach Ende der PCl₃-Zugabe
45 wurde weitere 30 Minuten umgewälzt. Analyse: Benzoesäuregehalt im
Filtrat 18,6 %; Filterwiderstand des Ammoniumbenzoats zu Beginn

6

der Reaktion $1,1 \cdot 10^{10} \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$; Filterwiderstand des Ammoniumchlorids nach Reaktionsende $5,0 \cdot 10^{10} \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$.

Beispiel 2

5

In ein Glasdruckrohr mit Fritte von etwa 10 cm Länge und 5,0 cm Durchmesser wurden 25,8 g (0,19 Mol) Ammoniumbenzoat hergestellt durch Umsetzung einer Lösung von Benzoesäure in DCE mit gasförmigem NH_3 anfiltriert. Aus einer mit dem Druckrohr verbundenen Vorlage wurden mit einer Pumpe 406 g 1,2-Dichlorethan (DCE) im Kreis über das Ammoniumbenzoat Festbett gepumpt. Der Fluss durch das Festbett betrug 50 ml min^{-1} . In die Vorlage wurden innerhalb von 20 Minuten 8,2 g (0,06 Mol) PCl_3 getropft. Die Temperatur der Lösung wurde zwischen 25 bis 30°C gehalten. Nach Ende der PCl_3 -Zugabe wurde weitere 38 Minuten umgewälzt. Analyse: Benzoesäuregehalt im Filtrat 3,11 %; Filterwiderstand des Ammoniumchlorids nach Reaktionsende $2,2 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$.

Beispiel 3

20

In ein Glasdruckrohr mit Fritte von etwa 10 cm Länge und 5,0 cm Durchmesser wurden 56,0 g (0,40 Mol) Ammoniumbenzoat (Fa. Fluka) bis zu einer Höhe von etwa 5,5 cm eingefüllt. Aus einer mit dem Druckrohr verbundenen Vorlage wurden mit einer Pumpe 406 g 1,2-Dichlorethan (DCE) im Kreis über das Ammoniumbenzoat Festbett gepumpt. Der Fluss durch das Festbett betrug 170 ml min^{-1} . In die Vorlage wurden innerhalb von 10 Minuten 17,8 g (0,13 Mol) PCl_3 getropft. Die Temperatur der Lösung wurde zwischen 25 bis 30°C gehalten. Nach Ende der PCl_3 -Zugabe wurde weitere 30 Minuten umgewälzt. Analyse: Benzoesäuregehalt im Filtrat 10,04 %; Filterwiderstand des Ammoniumchlorids nach Reaktionsende $3,0 \cdot 10^{11} \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$.

35

119/119/sg

40

45

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Ethern, Estern oder Säureanhydriden, bei dem man einen auf einem Filterorgan angeordneten Kuchen eines unter Salzen organischer oder sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren oder Alkoholaten ausgewählten ersten Reaktanden mit einer Lösung eines unter anorganischen oder organischen Säurehalogeniden und Alkylhalogeniden ausgewählten zweiten Reaktanden durchströmt, so dass das gebildete unlösliche Halogenidsalz auf dem Filterorgan zurückbleibt.
- 10
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der zweite Reaktand in einem unter Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Ethern, Ketonen oder Estern ausgewählten Lösungsmittel gelöst ist.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem das Lösungsmittel ausgewählt ist unter 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan und Mischungen davon.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem man als ersten Reaktanden ein Alkalimetallsalz oder das Ammoniumsalz der Benzoesäure und als zweiten Reaktanden Phosphor(III)chlorid verwendet.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man den Kuchen des ersten Reaktanden erhält, indem man den ersten Reaktanden aus einer Reaktionslösung ausfällt und die erhaltene Suspension über das Filterorgan abfiltriert.

119/119

35

40

45 NAE 90/2002 Sd/119 12.04.2002

Herstellung von Ethern, Estern oder Säureanhydriden

Zusammenfassung

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Ether, Ester oder Säureanhydride werden vorteilhaft erhalten, wenn man einen auf einem Filterorgan angeordneten Kuchen eines unter Salzen organischer oder sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren oder Alkoholaten ausgewählten ersten Reaktanden mit einer Lösung eines unter anorganischen oder organischen Säurehalogeniden und Alkylhalogeniden ausgewählten zweiten Reaktanden durchströmt, so dass das gebildete unlösliche Halogenidsalz auf dem Filterorgan zurückbleibt. Das Halogenidsalz kann so auf einfache Weise im Wesentlichen quantitativ abgetrennt werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.